

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) PRODUCTION OF DETERGENT COMPOSITION HAVING HIGH BULK DENSITY

(11) 3-84100 (A) (43) 9.4.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-222388 (22) 28.8.1989
 (71) LION CORP (72) SHINICHI FUKUTOME(1)
 (51) Int. Cl^s. C11D11/02,C11D17/06//(C11D17/06,C11D1/02,C11D3/12)

PURPOSE: To obtain the subject composition having easily controllable bulk density and preventing the deterioration of storage stability to improve the solubility in cold water by mixing a specific amount of a granular detergent having high bulk density in powdery state to a spray-dried granular detergent containing an anionic surfactant and a zeolite.

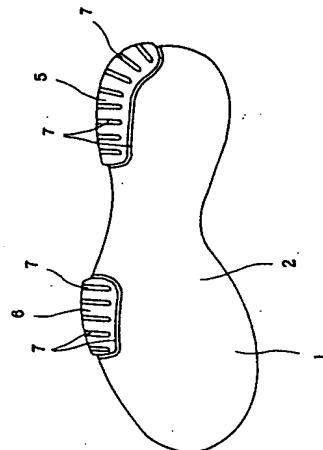
CONSTITUTION: The objective composition is produced by mixing (A) 1-15wt.% of a spray-dried granular detergent composed of (i) 20-50wt.% of an anionic surfactant (e.g. a straight-chain alkylbenzene sulfonate having 8-16C alkyl group), (ii) 10-70wt.% of a zeolite (e.g. A-type zeolite), (iii) 0-30wt.% of an alkaline builder and (iv) 2-8wt.% of water to (B) a granular detergent having high bulk density and containing 20-40wt.% of an anionic surfactant, 10-40wt.% of a zeolite and 10-30wt.% of an alkaline builder by a powder-mixing process.

(54) SHOE

(11) 3-85102 (A) (43) 10.4.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-221959 (22) 29.8.1989
 (71) BRIDGESTONE CORP (72) TADATOSHI YAMADA(1)
 (51) Int. Cl^s. A43B13/14

PURPOSE: To effectively prevent and inhibit the transverse swing of shoes when the sole of shoes touch ground by mounting respectively at the external fringe of the heel portion of the sole and the external fringe of insole rubber-made stabilizers the lower face of which is externally protruded and the bottom of which touches ground.

CONSTITUTION: Stabilizers 5 and 6 formed of rubber with the JIS-hardness of 60 degrees respectively on the external fringe of the heel portion of the sole 2 of the shoe bottom 1 and on the external fringe of the intermediate portion. The occurrence of swing in the transverse direction and excess outward turn when the shoe bottom 1 touches ground is prevented by providing stabilizers 5, 6 the lower part of which are protruded to the outside. In this case, the effect can be secured by permitting the lower plane of the external fringe to get protruded to the outside. In other words, when the shoe bottom touches ground in the foot work the external fringe of the heel portion of the shoe sole first touches ground. The swing in the transverse direction and excess outward turn can be more surely inhibited by making the external fringe of the lower face of the stabilizer 5 at this point protruded to make the portion to touch ground.

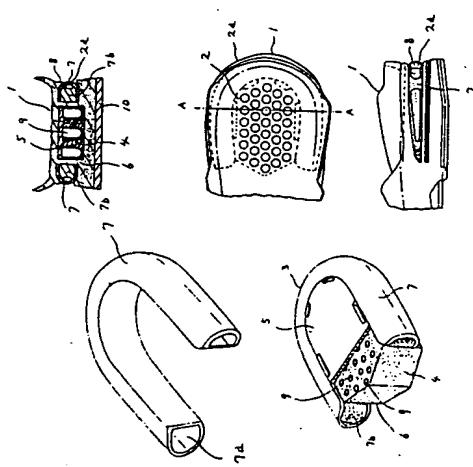


(54) SPORT SHOE

(11) 3-85103 (A) (43) 10.4.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-223657 (22) 30.8.1989
 (71) MIZUNO CORP (72) MASAHIRO KUMAKIRI(2)
 (51) Int. Cl^s. A43B13/18

PURPOSE: To prevent an injury at feet by constituting an insert member with a cap member for preventing both excess inward and outward turns located adjacent to a buffer member, said insert member being a repulsive elastic member or a shock absorbing single body to constitute a buffer member or said insert member being a buffer member formed of a compound of a repulsive elastic member or a shock absorbing member.

CONSTITUTION: An insert member 3 mounted on the heel 2 of a sole 1 of sport shoes is constituted with a cap member 7 for preventing both excess inward and outward turns located adjacent to a buffer member, said insert member being a repulsive elastic member or a shock absorbing single body used as a single member to form a buffer member or said insert member being a buffer member 6 formed of a compound of a repulsive elastic member 4 or a shock absorbing member 5. The cap member 7 for inhibiting inward and outward over-rotation is exposed to the outer periphery 8 of the sole 1. On the other hand, the cap member 7 is so formed that the cross section is either U-shaped or tubular-shaped while making it possible to provide a buffer member 7b or a cavity 7a inside of it.



⑪公開特許公報(A) 平3-84100

⑫Int. Cl. 6

C 11 D 11/02
17/06
//(C 11 D 17/06
1:02
3:12)

識別記号

庁内整理番号

7614-4H
7614-4H

⑬公開 平成3年(1991)4月9日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭発明の名称 高嵩密度洗剤組成物の製造方法

⑮特 願 平1-222388

⑯出 願 平1(1989)8月28日

⑰発明者 福留信一 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

⑱発明者 原昇 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

⑲出願人 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号

⑳代理人 弁理士 白村文男

明細書

1. 発明の名称

高嵩密度洗剤組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 陰イオン界面活性剤20~50重量%およびゼオライト10~70重量%を含む噴霧乾燥洗剤粒子と、別途調製した高嵩密度洗剤粒子とを、高嵩密度洗剤粒子に対して噴霧乾燥洗剤粒子を1~15重量%の量で粉体混合することを特徴とする高嵩密度洗剤組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、高嵩密度洗剤組成物の製造方法に関する。

従来の技術

従来の衣料用洗剤は、組成物中に洗浄性能にはほとんど寄与しない增量剤(通常は芒硝が用いられる)を添加し、かつこれを噴霧乾燥により嵩密度 $0.3 \text{ g}/\infty$ 程度のビーズ状中空粒子として製造していた。

しかし、このような洗剤は比重が軽く活性剤濃度も低いため、輸送コストがかさむ上、保管・陳列にもかなりのスペースが必要であり、さらに一般家庭においても置き場所に困ったり、計量しにくかった。そこで最近では、少ない洗剤使用量で洗浄が可能な高嵩密度粒状洗剤の製造方法が提案されており(特開昭60-96698号公報)、また、上市されている。

しかしながら、高嵩密度洗剤は、洗剤粒子の内部まで組成物が詰っているので溶解性が劣り、また、洗剤の嵩密度(BD)が組成でほぼ決定してしまい、(BD)コントロールが困難であるという問題があった。すでに上市されている高嵩密度洗剤のBDは、 $0.76 \sim 0.80 \text{ g}/\text{cc}$ であり、これに伴ない容器の大きさ、計量スプーン容量は決められている。したがって、BD $0.80 \text{ g}/\text{cc}$ 以上の高嵩密度洗剤を製造して同一の容器、計量スプーンを使用した場合、容器のヘッドスペースが大きくなり、また、1回当りの使用量が必要以上に増加するという問題が生じる。この為、

高嵩密度洗剤製造に当り、BDをコントロールする必要がある。

発明が解決しようとする課題

本発明は、溶解性が改善され、しかも、嵩密度のコントロールが可能な高嵩密度洗剤組成物の製造方法を提供するものである。

発明の構成

本発明の高嵩密度洗剤組成物の製造方法は、陰イオン界面活性剤20～50重量%およびゼオライト10～70重量%を含む噴霧乾燥洗剤粒子と、別途調製した高嵩密度洗剤粒子とを、高嵩密度洗剤粒子に対して噴霧乾燥洗剤粒子を1～15重量%の量で、粉体混合することを特徴とする。

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

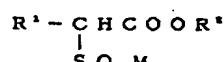
噴霧乾燥洗剤粒子の調製

噴霧乾燥洗剤粒子は、向流式噴霧乾燥塔を用い、洗剤スラリーを常法にて噴霧乾燥することにより得られる。嵩密度は、0.2～0.4g/cc程度、また、洗剤粒子の平均粒径は300～600μm程度が好適である。

洗剤スラリーは、陰イオン界面活性剤、ゼオライトおよび水、あるいはさらにアルカリビルダー、蛍光剤、再汚染防止剤等の少量成分を含み、これを噴霧乾燥することにより、陰イオン界面活性剤20～50重量%、ゼオライト10～70重量%、アルカリビルダー0～30重量%、水分2～8重量%、およびその他任意成分からなる噴霧乾燥洗剤粒子が得られる。

アニオン界面活性剤としては、例えば以下のものが例示できる。

- 1) 平均炭素数8～16のアルキル基を有する直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、
- 2) 平均炭素数10～20のα-オレフィンスルホン酸塩、
- 3) 平均炭素数10～20のアルキル硫酸塩、
- 4) 下記一般式で表されるα-スルホ脂肪酸エステル塩



(R¹；C₁₂～₁₈のアルキル基または

アルケニル基

R¹；低級アルキル基

M；対イオン)

- 5) 平均炭素数10～20の直鎖または分岐鎖のアルキル基もしくはアルケニル基を有し、平均0.5～8モルのエチレンオキサイドを付加したアルキルエーテル硫酸塩またはアルケニルエーテル硫酸塩、
- 6) 平均炭素数10～22の飽和または不飽和脂肪酸塩。

これらのアニオン界面活性剤における対イオンとしては、通常ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩が適当である。

アニオン界面活性剤は、噴霧乾燥洗剤粒子中に20～50重量%含まれるように、洗剤スラリーに配合される。この配合量が20重量%未満では微細型の高嵩密度洗剤としては洗浄力が不足し、一方、50重量%を超えると噴霧乾燥時の熱安定性が劣化するとともに、得られる洗剤粒子の微粒子化が困難となる。

ゼオライトとしては、A型ゼオライトが好ましく、噴霧乾燥洗剤粒子中に10～70重量%、好ましくは15～60重量%含まれるように、洗剤スラリー中に配合される。この量が10重量%未満では、噴霧乾燥洗剤粒子の粉体物性が劣化し、また、キレート力も不足する。一方、70重量%を超えると実質的に他の洗剤成分を配合することが困難となり、コストの上昇にもつながる。

アルカリビルダーとして、炭酸塩、珪酸塩、硼酸塩、亜硫酸塩などを、噴霧乾燥洗剤粒子中に0～30重量%含まれるように、洗剤スラリー中に添加することができる。この量が30重量%を超えると洗剤のpHが高くなりすぎ好ましくない。また、洗剤スラリー中に陰イオン界面活性剤としてα-スルホ脂肪酸エステル塩を配合するときは、アルカリ剤によりこの界面活性剤のエステル結合が切断されてα-スルホ脂肪酸ジ塩に分解することから、洗剤スラリー中にアルカリビルダーを配合しないことが望ましい。この場合、最終的な洗剤組成として必要なアルカ

リビルダーは高嵩密度洗剤粒子から供給される。蛍光剤等のその他の任意成分については、高嵩密度洗剤粒子と同様であるので、後に一括して説明する。

噴霧乾燥洗剤粒子中の水分は2~8重量%とすることが望ましい。水分量が8重量%を超えると、粉体物性が劣化する。一方、水分量を2重量%未満とすると、そのための乾燥エネルギーが増大し、噴霧時の熱安定性も劣化して焦げ等の問題を生じる。

高嵩密度洗剤粒子の調製

高嵩密度洗剤粒子は、各洗剤成分を造粒して嵩密度0.5~1.2g/ccの高嵩密度組成物とすることにより得られる。この造粒方法としては、特開昭62-587号公報に記載されたように、陰イオン界面活性剤等の洗剤原料をニーダで捏和、混合し、カッターミルタイプ等の解碎機で解碎、造粒し、さらに水不溶性微粉体を混合することにより得られる。また、洗剤粒子成分の一部または全部を予め噴霧乾燥し、この噴霧乾燥品と

残りの洗剤粒子成分とを捏和、混合して高嵩密度洗剤粒子を製造することもできる。さらには、撲拌造粒等の他の造粒方法によっても得ることができる。

高嵩密度洗剤粒子中の成分としては、通常のものが用いられ、陰イオン界面活性剤、ゼオライト、アルカリビルダー、非イオン界面活性剤等のその他添加剤が用いられる。

陰イオン界面活性剤、ゼオライト、アルカリビルダーの好適な具体例は、噴霧乾燥洗剤粒子の場合と同様である。高嵩密度洗剤粒子中には、陰イオン界面活性剤を20~40重量%、ゼオライトを10~40重量%、アルカリビルダーを10~30重量%配合することが望ましい。

非イオン界面活性剤としては、次のものが好適である。

- (1) 炭素数8~18の1級または2級アルコールにエチレンオキサイド(EO)を平均4~25モル、プロピレンオキサイド(PO)を平均3~15モル付加させたEO-PO付加型ノニオン界面活性剤。

- (2) 炭素数8~18の1級または2級アルコールにエチレンオキサイド(EO)を平均4~25モル、プロピレンオキサイド(PO)を平均3~15モル付加させたEO-PO付加型ノニオン界面活性剤。

その他添加剤としては、硫酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウムやピロリン酸ナトリウムのような無機ビルダー；クエン酸ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸塩、ポリアクリル酸ナトリウム、アクリル酸ナトリウム-無水マレイン酸ナトリウム共重合物、ポリアセタールカルボキシレート等の有機キレートビルダー、カルボキシメチセルロース、ポリエチレングリコール等の再汚染防止剤；石鹼等のすすぎ改良剤；パラトルエンスルホン酸塩、トルエンスルホン酸塩、キシレンスルホン酸塩、尿素などの粘度調整剤；プロテアーゼ、リバーゼ、セルラーゼ、アミラーゼなどの酵素；第4級アンモニウム塩、ベントナイト等の柔軟付与剤；漂白剤、蛍光剤、香料、色

素などを使用することができる。

高嵩密度洗剤組成物の調製

高嵩密度洗剤粒子と噴霧乾燥洗剤粒子とを粉体混合することにより、本発明の高嵩密度洗剤組成物が調製される。粉体混合に際しては、高嵩密度洗剤粒子に対して、噴霧乾燥洗剤粒子を1~15重量%、好ましくは3~10重量%混合する。この混合量が1重量%未満では溶解性の改善効果が乏しく、また、嵩密度のコントロール効果も微少である。一方、混合量が10重量%を超えると洗剤組成物の保存安定性が劣化する。

発明の効果

本発明によれば、噴霧乾燥法により陰イオン界面活性剤およびゼオライトを特定量含む低嵩密度の噴霧乾燥洗剤粒子を得、これを高嵩密度洗剤粒子に対し1~15重量%の割合で粉体混合することにより、保存安定性の劣化を防止して冷水溶解性を改善し、しかも、嵩密度のコントロールが容易な高嵩密度洗剤組成物が得られる。

実施例

(1) 噴霧乾燥洗剤粒子の調製

下記表-1に示した各成分を含む洗剤スラリーを向流式噴霧乾燥塔で噴霧乾燥し、後記表-1の組成噴霧乾燥洗剤粒子を得た。なお、表-1~3は本明細書の末尾にまとめて示した。

(2) 高嵩密度洗剤粒子の調製

表-1の組成で噴霧乾燥した噴霧乾燥粒子と、表-2に示したような他の添加物を混合し、ニーダーで捏和した。

ついで、得られた緊密な混合物ペレット($10\text{mm} \times 20\text{mm}$)とA型ゼオライトもしくは炭酸ナトリウムとを粉碎機(岡田精工製、スピードミルND-30型)に定量フィードした。粉碎機は径15cmの粉碎刃がクロス4段、 3000rpm で回転し、スクリーンは 2mm^4 、開孔率20%のパンチングメタルを用いた。

粉碎された粒子に微粉末ゼオライトを混合して得られた高嵩密度洗剤粒子の性状を、

(II) 保存安定性

洗剤組成物を 660mL ($11 \times 4 \times 15\text{cm}$)のネオサンドカルトンに9割充填し、栓付けした後、 35°C -85%RHの雰囲気中で7日間保存する。

その後開封して、6メッシュスクリーンの通過量を測定し、下記基準で判定する。

- ：未通過量10%以下
- ◎：未通過量10~20%
- △：未通過量20~30%
- ×：未通過量30%以上

(以下余白)

組成と併せて表-2に示す。

(3) 高嵩密度洗剤組成物の調製および評価

高嵩密度洗剤粒子に対して、後記表-3に示した割合で噴霧乾燥洗剤粒子を混合して、高嵩密度洗剤組成物を調製した。

この洗剤組成物について、下記の方法で、冷水への溶解性および保存安定性を評価し、その結果を表-3に示した。

(1) 冷水への溶解性

ナイロントリコットの布($5 \times 10\text{cm}$)に洗剤組成物を採取し、上部をゴムでしばり洗剤入り袋を作る。

洗濯後(日立PS-5300背空)に 5°C の水 30L と木綿布 1.5kg を入れ、この中に洗剤入り袋を投入し、2分静置後、5分間洗濯機を回転する。

ついで、洗剤の入っていた袋を取り出し、 105°C で3時間袋ごと乾燥し、下記の式より不溶分を算出する。

$$\text{不溶分} = \frac{\text{乾燥後袋重量} - \text{試験前洗剤入り袋重量}}{25} \times 100(\%)$$

表-1: 噴霧乾燥洗剤粒子の組成および性状						
	試験料	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
LAS ^{※1}	30	25	-	-	-	-
AOS ^{※2}	14	20	-	-	-	-
α-SF ^{※3}	-	-	40	25	25	25
組せっけん ^{※4}	1.5	2	-	-	-	-
A型ゼオライト	20	20	50	35	35	35
ケイ酸ナトリウム	6	6	-	-	-	-
炭酸カリウム	8	8	-	-	-	-
炭酸ナトリウム	1	1	3	3	3	3
PEG ^{※5}	2.5	2.5	-	4	4	4
PEG#6000	0.5	-	-	-	-	-
チノバーレルCBSK ^{※6}	0.2	0.15	0.5	0.4	0.4	0.4
ホワイティクスSKC ^{※7}	-	0.1	-	-	-	-
嵩密度(g/cc)	0.3	0.3	0.3	0.25	0.25	0.25

※1) 酸性アルキル(C₁₁₋₁₄)ベンゼンスルホン酸ナトリウム
 ※2) α-オレフィン(C₁₄₋₁₆)スルホン酸ナトリウム
 ※3) α-スルホ脂肪酸(C₁₁₋₁₄)メチルエステルナトリウム
 ※4) 開防酸(C₁₁₋₁₄)ナトリウム
 ※5) 商品名(蛍光剤): 4-, 4'-ビス-2-スルホスチリルビフェニル2ナトリウム
 ※6) 商品名(強光剤)

表-2: 高導電度炭酸鉄粒子の組成および性状

	試料No.	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
	使用量(g/100g粒子)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	
硫酸鉄錫粒子	85	83	50	40	55	55	
AOS ^a	-	-	10	6	7	7	
和せっけん ^b	-	-	3	-	3	3	
ノニオン ^c	-	-	1	1	2	2	
水 ^d	5	5	2	2	2	2	
添加剤カリウム	3	2	5	5	5	5	
炭酸ナトリウム	-	-	10	8	8	8	
硫酸ナトリウム	-	-	バランス	9	11	7	
重碳酸ナトリウム	-	-	1	バランス	1	1	
粉々 ^e	ハモゼオライト	7	-	2	-	-	
粉々 ^f	炭酸ナトリウム	-	10	8	-	6	
性状	強度 ^g (g/cc)	0.34	0.84	0.85	0.89	0.88	0.88
平均粒径(μ)	550	500	500	450	450	450	

^a表-1と同じ^bC₁₂アルコールの助剤(F=20)付加物^c硫酸鉄錫粒子を熱く他の添加物由来の水分も含む
^d粉体後に炭酸セオライトを混合した後の湿度^e粉体後に炭酸セオライトを混合した後の湿度^f粉々^eに水を付したもののは比較例、他は実施例

表-3: 高導電度炭酸鉄粒子の組成および評価

	試料No.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11
	使用量(g/100g粒子)	B-1	B-3	B-5	B-2	B-6						
硫酸鉄錫粒子		A-1	A-3	A-4	A-2	A-3						
成	混合量(wt%) ^g	0	1	5	10	15	20	5	10	5	12	10
性質	満密度(g/cc)	0.64	0.63	0.60	0.77	0.74	0.70	0.80	0.78	0.80	0.77	0.79
状態	息角(度)	45	45	40	40	40	40	40	40	40	40	40
評価	溶解性(%)	20	15	15	15	10	15	15	15	15	15	15
価	保存安定性	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○

^g1) 対高導電度炭酸鉄粒子
2) 対高導電度炭酸鉄粒子

特許出願人 ライオン株式会社
代理人弁理士 日村文男
電話番号 03-3511-1111